

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公表特許公報 (A)

(11) 特許出願公表番号

特表平6-502931

第6部門第2区分

(43) 公表日 平成6年(1994)3月31日

(51) Int.Cl.*	識別記号	庁内整理番号	F I
G 0 3 F	7/027	9019-2H	
	7/028	9019-2H	
	7/032	9019-2H	
	7/038	7124-2H	

審査請求 未請求 予備審査請求 未請求(全 19 頁)

(21) 出願番号 特願平5-505446
 (86) (22) 出願日 平成4年(1992)9月2日
 (85) 翻訳文提出日 平成5年(1993)5月7日
 (86) 国際出願番号 PCT/US92/07541
 (87) 国際公開番号 WO93/05446
 (87) 国際公開日 平成5年(1993)3月18日
 (31) 優先権主張番号 757, 076
 (32) 優先日 1991年9月10日
 (33) 優先権主張国 米国 (US)
 (81) 指定国 EP(AT, BE, CH, DE, DK, ES, FR, GB, GR, IE, IT, LU, M C, NL, SE), CA, JP, KR

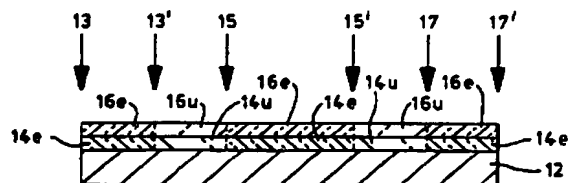
(71) 出願人 ボラロイド コーポレーション
 アメリカ合衆国 02139 マサチューセツ
 ツ州, ケンブリッジ, テクノロジー スク
 ウェアー 549
 (72) 発明者 チーマ, ザファルラ, ケイ.
 アメリカ合衆国02030 マサチューセツ
 州ドーバー, グランド ヒル ドライブ
 3
 (72) 発明者 ギウデイス, アンソニー, シー.
 アメリカ合衆国01880 マサチューセツ
 州ウエイクフィールド, ヒーサー レーン
 6
 (74) 代理人 弁理士 浅村 皓 (外3名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 プリンティングプレート

(57) 【要約】

露光後に、最小の処理で又はそれ以上処理することなく、印刷機上で使用するための平版プリンティングプレートであって、プリンティングプレート用基体；重合体親水性結着剤と露光領域では不溶化または硬化を促進することができる光重合性、光架橋性または光転位性の化合物とを含んでいる感光性親水性層；および、重合体疎水性結着剤と露光領域では不溶化または硬化を促進することができる光重合性、光架橋性または光転位性の化合物とを含んでいる感光性疎水性層；からなる。



請求の範囲

1. 順に、

プリンティングプレート用基体；

親水性巨大分子の有機結着剤と、露光領域では不溶化または硬化を促進することができる光重合性、光架橋性または光転位性の化合物とを含んでいる、重合体の感光性親水性層；および、

疎水性巨大分子の有機結着剤と、露光領域では不溶化または硬化を促進することができる光重合性、光架橋性または光転位性の化合物とを含んでいる、重合体の感光性疎水性層；

を含んでおり、

前記感光性親水性層および感光性疎水性層の各々の露光領域は前記露光によって光不溶化または光硬化され；

前記感光性疎水性層の非露光領域は、前記露光後に前記下に積たわる重合体親水性層から除去されるときに、前記重合体親水性層の対応する下に積たわる領域を露出するのに適合している；

平版プリンティングプレート。

2. 前記重合体感光性親水性層の前記不溶化または硬化を促進することができる前記化合物が、ラジカル開始連鎖生長反応の付加重合によって高重合体を生成することができる少なくとも一つの末端エチレン性基を有する光重合性エチレン性不飽和単量体を含んでいる、請求項1

8. 前記巨大分子有機結着剤がポリアクリレートエステルを含んでいる、請求項7のプリンティングプレート。

9. 前記重合体感光性親水性層の前記結着剤が、式



(式中、Rは、2～約10個の炭素原子を有するアルキレン基であり、そしてaは、約400～6,000の範囲の分子量を与えるのに十分な整数である)

のポリアルキレンエーテルグリコールを含んでいる、請求項7のプリンティングプレート。

10. 前記重合体感光性親水性層が、化学線によって活性化可能な遊離基生成性の付加重合開始系を含んでいる、請求項9のプリンティングプレート。

11. 前記プリンティングプレート用基体がアルミニウムを含んでいる、請求項10のプリンティングプレート。

12. 前記プリンティングプレート用基体が粗面化アルミニウム基体を含んでいる、請求項11のプリンティングプレート。

13. 前記重合体感光性疎水性層の上に、重合体保護シートが重ね合わされている、請求項1のプリンティングプレート。

14. 前記重合体シートは前記感光性層を光重合させるための放射線を透過する、請求項13のプリンティングプレート。

15. 前記重合体シートは、露光後に前記プレートから分離されるときに、前記疎水性層の露光領域を除去するの

のプリンティングプレート。

3. 前記単量体が多官能性アクリル系単量体を含んでいる請求項2のプリンティングプレート。

4. 前記重合体感光性親水性層が、前記光重合性、光架橋性または光転位性の化合物の分散相を有する前記親水性巨大分子有機結着剤の組成物から、前記プリンティングプレート用基体に適用された層である、請求項1のプリンティングプレート。

5. 前記結着剤が、式



(式中、Rは、2～約10個の炭素原子を有するアルキレン基であり、そしてaは、約400～50,000の範囲の分子量を与えるのに十分な整数である)

のポリアルキレンエーテルグリコールを含んでいる、請求項1のプリンティングプレート。

6. 前記Rがエチレンであり、そして前記分子量が約850～20,000の範囲である、請求項5のプリンティングプレート。

7. 前記重合体感光性疎水性層が、巨大分子有機結着剤と、ラジカル開始連鎖生長反応の付加重合によって高重合体を生成することができる少なくとも一つの末端エチレン性基を有する光重合性エチレン性不飽和単量体と、化学線によって活性化可能な遊離基生成性の付加重合開始系とを含んでいる、請求項1のプリンティングプレート。

に適用しており、それにより前記親水性層の対応する領域が露出する、請求項14のプリンティングプレート。

16. プリンティングプレート用基体の上に、順に、親水性巨大分子の有機結着剤と露光領域では不溶化または硬化を促進することができる光重合性、光架橋性または光転位性の化合物とを含んでいる重合体感光性親水性層；および、その上に積たわる、疎水性巨大分子の有機結着剤と露光領域では不溶化または硬化を促進することができる光重合性、光架橋性または光転位性の化合物とを含んでいる、重合体感光性疎水性層を提供し；

前記各層の領域を同時に、前記領域で前記各層を光不溶化または光硬化するのに十分に、露光し；そして、

前記重合体感光性疎水性層の非露光領域を除去し、それによって、その下に積たわる前記重合体親水性層の対応する領域を露出させる；

ことを含んでいる、印刷機上で使用するための露光済み平版プリンティングプレートの製造方法。

17. 前記重合体感光性親水性層が水不溶性層からなる、請求項16の方法。

18. 親水性層が、ポリアルキレンエーテルグリコール結着剤と、ラジカル開始連鎖生長反応の付加重合によって高重合体を生成することができる少なくとも一つの末端エチレン性基を有する光重合性エチレン性不飽和単量体と、化学線によって活性化可能な遊離基生成性の付加重合開始系とを含んでいる、請求項17の方法。

19. 前記重合体感光性疎水性層の上に、重合体保護シートが重ね合わされる、請求項18の方法。

20. 前記保護シートが、前記露光に先立って、前記重合体感光性疎水性層の上に重ね合われる、請求項19の方法。

21. 前記重合体シートは、前記疎水性層の非露光領域を前記親水性領域の対応領域から除去するのに適合しており、そして前記保護シートは前記露光後に前記プリンティングプレートから分離され、それによって、前記親水性層の前記領域を露出させる、請求項20の方法。

22. プリンティングプレート用基体の上に、順に、親水性巨大分子の有機結着剤と露光領域では不溶化または硬化を促進することができる光重合性、光架橋性または光転位性の化合物とを含んでいる重合体感光性親水性層；および、その上に積たわる、疎水性巨大分子の有機結着剤と露光領域では不溶化または硬化を促進することができる光重合性、光架橋性または光転位性の化合物とを含んでいる、重合体感光性疎水性層を提供し：

前記各層の領域を同時に、前記領域で前記各層を光不溶化または光硬化するのに十分に、露光し：

前記露光済みプレートを、さらに処理することなく、印刷機上に設置し、前記印刷機は前記プリンティングプレートを受容するのに適合しており、そして前記印刷機の操作中に親油性インキおよび少なくとも水または湿し液を前記プレートに接触させるため供給され；そして

28. 前記プリンティングプレート用基体が粗面化アルミニウム基体を含んでいる、請求項27の方法。

前記印刷機を操作し、それによって、前記露光済みプレートを前記インキおよび少なくとも前記水または湿し液と接触させ、そして前記水または湿し液によって前記親水性層の非露光領域を除去して前記親水性層の対応領域を露出する；

ことを含んでいる、平版プリンティングプレートによって平版印刷する方法。

23. 前記重合体感光性親水性層が水不溶性層からなる、請求項22の方法。

24. 親水性層が、ポリアルキレンエーテルグリコール結着剤と、ラジカル開始連鎖生長反応の付加重合によって高重合体を生成することができる少なくとも一つの末端エチレン性基を有する光重合性エチレン性不飽和単量体と、化学線によって活性化可能な遊離基生成性の付加重合開始系とを含んでいる、請求項23の方法。

25. 前記重合体感光性疎水性層が、巨大分子有機結着剤と、ラジカル開始連鎖生長反応の付加重合によって高重合体を生成することができる少なくとも一つの末端エチレン性基を有する光重合性エチレン性不飽和単量体と、化学線によって活性化可能な遊離基生成性の付加重合開始系とを含んでいる、請求項24の方法。

26. 前記疎水性層の前記巨大分子有機結着剤がポリアクリレートエステルを含んでいる、請求項25の方法。

27. 前記プリンティングプレート用基体がアルミニウムを含んでいる、請求項26の方法。

明 細 書

プリンティングプレート

発明の背景

本発明はプリンティングプレート、およびプリンティングプレートの製造方法および使用方法に関する。より詳しくは、本発明は、露光後に最小の処理または追加処理無しで印刷機上での使用にすぐ使える平版プリンティングプレートに関する。

平版プリンティングプレート、特に、シート様アルミニウム支持体上に支持されたもの、の製造は、印刷分野で周知である。かかるプリンティングプレートは典型的に平版タイプのものであり、そして印刷は、印刷領域が隣りのまわりの非印刷領域よりも認め得る程盛り上がったもないし凹んでもいない実質的に平坦な表面から行われる。一般に、これらプレートは疎水性（撥水性）のインキ受容性画像領域と、親水性（インキ反撥性）の水受容性非画像領域からなる。親水性の非画像領域は代表的には、像再現像処理によって露出した親水性表面である。従って、フォトレジスト材料の非画像領域は、たとえば、洗浄除去されるか又は他の仕方で除去されることができ、そうして、親水性樹脂層、焼成塩—もしくは珪酸塩—で処理された親水性表面を有する、アルミニウム（またはその他金属板）表面、陽極酸化したアルミニウム

ム（またはその他金属板）表面または金属板が露出される。米国特許第3,836,368号（J.L. Silverに對して1974年9月17日に発行された）に記載されているように、プリンティングプレートの親水性非画像領域は腐食や点腐のせいで水受容性の損失を受け、その結果、非画像領域に親水性保護被覆を保つためには定期的に親水性保護被覆、たとえば、アラビアゴムが適用されることになろう（プレートの「ゴム引き」）。必要な親水性表面を提供するのに使用されてもよい親水性樹脂状被覆に関して、その特許に言及されている欠点は、中でも、非画像領域の親水性または水吸引性が徐々に意図した効能を失う傾向があることと、かかる材料が「スカム（scum）」する、すなわち、徐々に、親油性、インキ受容性になる傾向があることである。

「スカミング」による、親水性の漸次損失は、プレートの有効寿命を短くする。さらに、親水性樹脂状物質の変質は露出領域だけに限らず、必要な疎水性領域の下に横たわる層の隣接部分にも及び、その結果、必要な親油性印刷領域の「アンダーカッティング」および印刷品質の損失を生じる。親水性の損失を克服するための、たとえば、プレートの定期的「ゴム引き」による、試みは、転じて、プレートの「ブラインディング（blinding）」、すなわち、プレートのインキ受容性（画像）領域の親油性の低下、を促進するかも知れない。

プリンティングプレートの製造においては、露光工程

の後に、通常、現像工程を行って、親水性表面の上にネガ作用またはポジ作用どちらのフォトリソグが使用されているかに依存して非露光領域または露光領域を像像除去する。現像処理は通常、洗浄およびすすぎ作業を包含し、それら作業は摩滅やブラッシングによって補助されてもよい。その他の作業、たとえば、プレートの「ゴム引き」も行われるであろう。プレートメーカーによって行われるこれら作業は印刷分野では従来からのものである。従って、湿式現像処理の行為に頼らない、また露光後にそれ以上の処理を必要としないで直接にプレートの使用を可能にする、プレート製造方法はかなりの魅力がある。

発明の背景

低いスカミング傾向を有する平版プリンティングプレートを発明した。それは露光後にそれ以上の処理を殆どまたは全く必要としないで直接に印刷機で使うことができる。それは、プリンティングプレート用基体の上に、親水性重合体結着剤と、露光領域の不溶化または硬化を促進することができる光重合性、光架橋性または光転位性の化合物とを含んでいる感光性親水性層；および更にその上に、疎水性重合体結着剤と、露光領域の不溶化または硬化を促進することができる光重合性、光架橋性または光転位性の化合物とを含んでいる感光性疎水性層；を順に用いることによって得ることができる。プリンティングプレート製造用のこの得られた層を露光する

と、感光性疎水性層の中の光重合性、光架橋性または光転位性の化合物（以後、便宜上、「光活性化化合物」と称する）は露光領域では不溶化または硬化を促進して疎水性（親油性、インキ受容性）印刷領域をもたらす。同時に、感光性疎水性層の露光領域の下に横たわっている感光性親水性層の領域も、光不溶化または光硬化されてその露光領域に改良された硬度および耐久性を付与する。露光済みプレートは直接に印刷機に搭載して既知の印刷方法に従って平版印刷に使用することができる。

本発明の物品によれば、順に、

プリンティングプレート用基体；

親水性巨大分子の有機結着剤と、露光領域の不溶化または硬化を促進することができる光重合性、光架橋性または光転位性の化合物とを含んでいる、重合体の感光性親水性層；および、

疎水性巨大分子の有機結着剤と、露光領域の不溶化または硬化を促進することができる光重合性、光架橋性または光転位性の化合物とを含んでいる、重合体の感光性疎水性層；

を含んでおり、

前記感光性親水性層および感光性疎水性層の各々の露光領域は前記露光によって光不溶化または光硬化され；

前記感光性疎水性層の非露光領域は、前記露光後に前記下に横たわる重合体親水性層から除去されるときに、前記重合体親水性層の対応する下に横たわる領域を露出

するのに適合している；

平版プリンティングプレートが提供される。

本発明の方法によれば、印刷機で使用するための露光済み平版プリンティングプレートの製造方法が提供される。この製造方法は、プリンティングプレート用基体の上に、順に、上記に説明したような、重合体の親水性感光性層と疎水性感光性層を提供し；前記各層の領域を同時に、前記領域で前記各層を光不溶化または光硬化するのに十分に、露光し；そして、前記重合体疎水性層の非露光領域を除去し、それによって、その下に横たわる前記重合体親水性層の領域を露出させることを包含している。

さらに、本発明の別の方法によれば、平版印刷方法が提供される。この方法は、上記に説明したようなプリンティングプレートの親水性層と疎水性層の領域を同時に露光することによって、露光済み平版プリンティングプレートを製造し；露光済み平版プリンティングプレートを、洗浄またはその他の湿式処理なしで、前記平版プリンティングプレートが少なくとも親油性インキおよび水性湿し液と接触するのに適した印刷機上に設置し；そして、前記印刷機を操作することを包含している。

本発明の特徴および目的をより十分に理解するために図面を参考に以下に詳述する。

図面の簡単な説明

図1Aは本発明の平版プリンティングプレートの概略

断面図である。

図1Bは、図1Aのプリンティングプレートの露光後の概略断面図であり、露光領域と非露光領域を示している。

図1Cは、図1Bのプリンティングプレートの現像後の概略断面図である。

図2は、保護オーバーレイを具備した本発明の平版プリンティングプレートの概略断面図であり、オーバーレイが一部分取り除かれた状態で示されている。

図3は、プリンティングプレートから疎水性感光性材料の非露光領域を一緒に除去するために剥離シートを具備した本発明の平版プリンティングプレートの概略断面図であり、剥離シートが一部分剥がされた状態で示されている。

発明の詳細

先に述べたように、本発明の平版プリンティングプレートは、プリンティングプレート用基体の上に担持された感光性の親水性層と疎水性層を含有しており、そして露光可能であり、そしてそれ以上の処理を殆どまたは全く必要としないで印刷機上で使用可能である。

図1を引用して、好ましい平版プリンティングプレート10を示す。それは、感光性親水性層14と感光性疎水性層16を担持した基体12を含んでいる。基体12は、印刷操作に使用するのに適する耐久性を有する様々なシート様材料のいずれから成ってもよく、金属や金属

に接着している場合に、得ることができるが、かかる有利な効果は、実際の立場からは、基体12とその上に塗布された層14との間の適切な接着度が存在する場合にのみ、実現され、そして有効なプレート寿命に反映されるであろう、ということが認識されよう。

適する基体12は、層14（および間接的に層16）が露光前に十分に接着することができ、かつ露光後には露光された印刷（画像）領域が接着するものである。実際には、プリンティングプレートの製造に使用するための基体材料は上記米国特許第4,492,818号に記載されているように、感光性被膜の接着性を改良するために、または基体材料の親水性を増大させるために、および／または感光性被膜の現像適性を改良するために、しばしば一つまたはそれ以上の処理を受けるであろう。従って、基体12は代表的には、層14の必要な接着性を促進するために、たとえば、コロナ放電やプラズマ処理によって又は粗面化処理によって、処理されるであろう。

特に好ましい基体12はアルミニウム、亜鉛、銅または銅の金属製基体である。これらは既知の二層金属板および三層金属板、たとえば、銅またはクロム層を有するアルミニウム板；クロム層を有する銅板；銅層とクロム層を有する銅板；および純粋なアルミニウムの被覆を有するアルミニウム合金板；などである。

好ましい板12は、板表面が機械的または化学的（た

合金からなるプレートが挙げられる。紙または紙複層体を使用することもでき、同様に、ポリエチレン、ポリエチレンテレフタレート、三酢酸セルロース、ポリステレン、ポリカーボネートなどのような重合体シートまたはホイルであることができる。

本発明の平版プリンティングプレートの製造においては、基体12は、親水性層14および疎水性層16を提供するように、塗布される。先に述べたように、それぞれの層の露光領域は同時に光不溶化または光硬化されて層の露光領域に改良された硬度および耐久性を与える。層14および16の各々の中の光活性化化合物の存在により、必要な上記の光不溶化または光硬化の作用が促進される。この分野で認識されている通り、平版プリンティングプレートの製造に使用するための放射線感受性（複製）被膜を担持するコーティング支持体または基体は、或る種の要求、たとえば、露光前の感光性被膜（単数または複数）の基体への適切な接着度と、露光後には必要な印刷を遂行する部分の被膜（単数または複数）の十分な接着性を満足させる必要があらう。複製用被膜のために適するコーティング支持体のこれらおよびその他要求は、たとえば、米国特許第4,492,818号（E. Pliefke 他に対して1985年1月8日に発行された）に記載されている。従って、層14においてその中の光活性化化合物の存在によって促進される有利な光硬化および光不溶化の効果は、層が基体に単に一時的または貧弱

たとえば、電気化学的）に又は粗面化処理の組み合わせにより粗面化されている、粗面化アルミニウム板である。陽極酸化された板を使用することができる。陽極酸化はこの分野で知られているように、たとえば、アルカリ金属の水酸化物、硝酸塩、アルミン酸塩、炭酸塩および硫酸塩などの、水性アルカリ性電解質溶液の中で行うことができる。たとえば、水性アルカリ金属硫酸塩、たとえば、硫酸ナトリウムで処理されているか、またはポリビニルホスホン酸で処理されているか、またはそうでなくても樹脂もしくは重合体の親水性層を付与されている、粗面化および／または陽極酸化されたアルミニウム板は基体12として適切に使用することができる。

本発明のプリンティングプレートの製造に使用することができる、プリンティングプレート用基体材料12の具体例、およびかかる基体を粗面化、陽極酸化および親水化する方法は、たとえば、米国特許第4,153,481号（G. Berghaeuser 他に対して1979年5月8日に発行された）；米国特許第4,492,818号（E. Pliefke 他に対して1985年1月8日に発行された）；米国特許第4,818,405号（D. Mohr 他に対して1986年10月21日に発行された）；米国特許第4,819,742号（E. Pliefke に対して1986年10月28日に発行された）；および米国特許第4,881,219号（E. Pliefke に対して1987年4月28日に発行された）に記載されている。

図1A、図1B、図1C、図2および図3には、平版プリンティングプレートが概略断面図として示されている。基体12の具体的性質に依存して、そして特に、粗面化金属基体の場合には、基体12はそれへの層の接着を促進するのに有効な表面ミクロ構造（図示されていない）を示してもよいということが認識されよう。その上に薄層として塗布された層14および16は、一般に、基体材料の局所的特徴に順応するであろう。

図1Bには、化学線によるプレート10の露光が示されている。露光領域は各対の矢印13と13'、15と15'および17と17'によって示されている。プレート10を化学線で露光することによって、層16は露光領域16eで光不溶化または光硬化（たとえば、光重合）を生じて親油性の印刷領域を提供する。同時に、かかる露光により、層14は対応する領域14eが光不溶化または光硬化（たとえば、光重合）される。図1Bに示されている露光済みプレートは、それから、その非露光領域18uを除去してプリンティングプレートの特有の機能に必要な親水性表面（下に横たわる親水性層14の領域14u）を露出するために、現像することができる。得られた現像済みプリンティングプレートは図1Cに示されている。

図1Bに示されている露光済みプレートの現像は水または印刷分野に使用される湿し液で洗浄することによって行うことができる。洗浄は、プレートを洗浄用液体に

浸漬、またはプレートに洗浄用液体を吹き付けまたは塗布することによって、そしてプレートをすすぎ乾燥することによって、行うことができる。現像を助けるために機械的摩擦やブラッシングが使用できる。

露光済みプリンティングプレートは、平版印刷操作に典型的に使用されている湿し液により現像できるので、可能なまたは実用的な場合に露光後の操作を省くこと、および露光済みプリンティングプレートを「オン・プレス」現像のために直接に印刷機上に設置することは、大抵の場合、有利であろう。これは顕著な利益、例えば、露光後の操作の省略や、通常の洗浄、ゴム引きおよびその他の露光後操作の省略に関連した時間的節約、を与える。

重合体の親水性層14は本発明のプリンティングプレートに幾つかの機能を付与する。主として、それは、湿し液との親和性のためにも、および疎油性（インキ反撥性）層としての層の特有の機能のためにも必要な親水性を付与する。加えて、この層は感光性であるので、重合体の感光性疎水性画像形成層18の下に横たわる領域では光不溶化または光硬化を受ける。図1Bおよび図1Cに示されている通り、光不溶化または光硬化は親水性層の領域14eに起こる。それに伴う、層の分子量、硬度および耐久性の増加は、印刷機で使用中の、かかる領域の「アンダーカットティング」およびプリンティングプレートの疎水性印刷領域16eの損傷を最小にすることに

よって、プレートの有効寿命に重大に貢献する。

プレートの露出した親水性重合体領域が、その親水性を維持する耐久性フィルムに塗布された重合体材料（単数または複数）から成るということも、耐久性および有効な操作寿命には重要であろう。有利であるには、親水性層14は、そこから、その上の疎水性層材料（単数または複数）が非露光領域16uでは容易に除去され得るような、重合体材料（単数または複数）から成るべきである。最も少ない必要工程数での、疎水性非露光領域の容易な除去によって、必要な親水性プリンティングプレート表面の露出を生じることが、実際の利益を与えることが認識されよう。指摘したように、かかる除去は印刷機上で行うことができるので、プレートは、「露光だけの」または「印刷機で現像可能な」プリンティングプレートとみなすことができる。

出願人は、疎水性重合体の非露光領域をその下に横たわる親水性重合体から除去することの容易性の説明において、特定の理論または機構によって拘束するつもりはないが、疎水性材料の薄層としての本性、その層での不連続性が与えられるその層を通しての水性湿し液の拡散または浸透と疎水性重合体の除去、親水性層と疎水性層の間の相互の物理的対抗作用と比較的劣った接着性、疎水性非露光領域によるインキ吸収性とそれに伴うかかる領域の影響、および親水性層からの光活性化合物の親水性層と疎水性層の界面への移動、のような因子が含まれ

るであろうと考えられる。

層14は主要な結着剤成分の他に、光活性化化合物を含む。本発明細書中に使用されるとき、光活性化化合物は露光領域では層の不溶化または光硬化を促進することができる化合物、または化合物の混合物、または化合物の反応系を意味する。適する光活性化化合物およびかかる目的のための材料としては、露光領域で光重合を受ける光重合性単量体や、光重合、光架橋または光転位を受けるまたは促進する光活性墊下基を有する巨大分子（重合体）材料が挙げられる。かかる化合物および材料は後で詳述する。

良好な結果は、ポリエーテルポリオール結着剤を基材とした親水性層14を使用することによって得ることができる。適するポリエーテルポリオールの中には、ポリアルキレンエーテルグリコール、ポリアルキレンエーテルトリオールおよびテトラオール、たとえば、ポリアルキレンエーテルグリセロールおよびポリアルキレンエーテルペンタエリトリール、を含めて、非分枝鎖および分枝鎖のポリエーテルポリオールがある。

ポリエーテルポリオール結着剤の好ましいクラスはポリアルキレンエーテルグリセロールのクラスであり、それは次の式によって表わされてもよい：



式中、Rは、2〜約10個の炭素原子を有するアルキレン基であり、そしてaは、約400〜500、000の範

図の分子量を与えるのに十分な整数であり、好ましくは約850〜20,000の範囲の分子量を与える。好ましくは、Rは、2〜4個の酸素原子を有するアルキレン基である。ポリエーテルポリオール結着剤には、単独重合体および共重合体、たとえば、ブロック共重合体も含まれる。ここで有効なポリアルキレンエーテルグリコールの例は、ポリエチレンエーテルグリコール；ポリプロピレンエーテルグリコール；ポリヘキサメチレンエーテルグリコール；ポリ（エチレン−コ−プロピレン）エーテルグリコール；ポリテトラメチレンエーテルグリコール；ポリデカメチレンエーテルグリコール；ポリ1,2−ジメチルエチレンエーテルグリコール、およびテトラヒドロフランと1−アリアルオキシ−2,3−エポキシプロパンの共重合体などである。ここでポリアルキレンエーテルグリコールは、たとえば、水または他の低分子量アルコールまたは水素供与体化合物の存在下での、アルキレンエーテル、たとえば、エチレンオキシド、テトラヒドロフラン、プロピレンオキシド、またはそれらの混合物の、適切な分子量への重合によって、容易に得ることができる。

好ましいポリエステルポリオール結着剤には、プロピレングリコールの2個のヒドロキシル基にプロピレンオキシドを制御して付加した後に、その得られた疎水体にエチレンオキシドとの反応により親水性末端基を結合させることによって製造されたブロック共重合体ポリエー

テル化合物がある。良好な結果は、親水性／疎水性バランス（HLB）値がたとえば7〜24であるかかるブロック共重合体ポリエーテル化合物を使用して得ることができる。適するブロック共重合体ポリエーテル化合物の例はBASF社のプルロニック（Pluronic）商標名で商業的に入手可能なもの等である。

層14における結着剤材料として有効なポリエーテルポリオールは、適切な触媒の存在下で、グリコールまたはアルキレンオキシドまたはそれらの混合物を、サクロース、グリセロール、ソルビトール、ヘキサントリオール、ペンタエリトリオール、フロログルシノール、トリメチロールフェノール、トリメチロールベンゼン、トリメチロールプロパン、エチレンジアミンなどのような化合物と反応させることによって得ることができる分枝鎖ポリエーテルポリオールを挙げられる。好ましい分枝鎖ポリエーテルポリオール結着剤は、エチレンジアミンにプロピレンオキシドとエチレンオキシドを順次付加することから誘導されるテトラ官能性ブロック共重合体を挙げられ、それはBASF社のテトロニック（Telronic）商標名で商業的に入手可能である。

ここで有効なポリエーテルポリオール結着剤の別のクラスは、多数（n個）の末端ヒドロキシル基がn個の飽和または不飽和の炭素または分枝鎖の炭化水素重合体上に存在する、約400〜8,000の範囲の分子量を有するヒドロキシ含有炭化水素重合体材料の類である。例

は、1,4−ブタジエンのような重合可能なエチレン性不飽和単量体の重合から、そして既知の手法でのヒドロキシル基の導入によって、得られたポリオールを挙げられる。かかるポリオール材料は既知であり、たとえば、ジカルボキシレート置換炭化水素重合体、たとえば、ジカルボキシレート末端の重合体を提供するために、重合可能なエチレン性不飽和単量体のラジカル開始重合によって製造できる。既知の仕方での還元は脂肪族炭化水素ポリオールを提供する。かかるポリオール材料の製造に適する方法は米国特許第2,888,439号（D. M. Simons に対して1959年5月28日に発行された）に更に詳細に記載されている。

3個またはそれ以上のヒドロキシル基を有する多価アルコールから誘導されたポリアルキレンエーテルポリオールは、例えば、グリセロールまたはペンタエリトリオールと、エチレンオキシド、プロピレンオキシドまたはそれらの混合物との反応によって得ることができる。かかる分枝鎖ポリオールの多官能性は、層14の領域14eでの改良された架橋の観点から望ましいであろう。

望むならば、層14のための重合体結着剤はポリアルキレン−アリーレン−エーテルグリコールからなることができる。これらグリコールは、構造がポリアルキレンエーテルグリコールに類似しているが、さらにアリーレン基、たとえば、フェニレン基を含有している。一般に、層14における必要な親水性を達成することの関

心事にあつては、アリーレン含量を最小にすることが望ましいであろう。

層14のための特に好ましい結着剤は、約400〜約50,000の範囲の分子量を有するポリエチレングリコールである。これら重合体は分子量に依存して水中の溶解度変動するが、良好な親水性を有する層を提供するために溶液、分散物または乳濁物として塗布することができる。さらに、かかる層は良好な耐久性、必要な親水性保持および非スカミング性を示す。

プレート10の露光中の、層14の光不溶化または光硬化は、露光によって物理的に変化できるか又は露光領域における層の性質の物理的変化（不溶化または硬化）を促進できる様々な化合物、材料、または、化合物または材料の混合物または反応系のいずれかを含有することによって行うことができる。この目的に適する化合物および材料は、ラジカル開始付加重合を受ける単量体の光重合性化合物を挙げられる。また、懸下基、たとえば、露光されたときに架橋または硬化を促進するエチレン性不飽和基や、架橋によりまたは光二量体化により硬化を促進するその他の反応性基、たとえば、シナメート基、を有する巨大分子または重合体化合物も適する。

望むならば、コポリエステル前駆体反応体の未反応混合物と、酸性の光生成可能な触媒が、コポリエステルの生成のための光反応性系として使用できる。たとえば、縮合重合体にするためのジカルボキシル前駆体化合物と

ジオール前駆体化合物の混合物は、酸性の光生成可能な触媒を使用して、露光領域ではエステル化することができ、露光領域での縮合重合体の生成およびそれに伴って必要な光硬化を与える。米国特許第3,988,085号(G. Rabilloud他に対して1976年7月6日に発行された)に記載されているような、オリゴエステルの生成に適する反応性単量体が使用できる。

層14の光硬化を促進するのに特に好ましいのは、露光されたときに巨大分子または重合体物質になる重合性単量体であり、好ましくは、ラジカル開始連鎖生成反応の付加重合によって高重合体を生成することができる少なくとも一つの末端エチレン性基を有する光重合可能なエチレン性不飽和単量体である。重合は、光開始剤、すなわち、化学線によって活性化可能な遊離基生成付加重合開始系、を使用して行うことができる。かかる付加重合開始系は既知であり、その例は後述する。

好ましい重合性単量体は、多官能性アクリレート単量体、たとえば、エチレングリコールやトリメチロールプロパンやペンタエリトリールの、アクリレートおよびメタクリレートエステルである。これらは、層14の露光領域では、光開始剤の存在下で単独重合によりまたは層14の結着剤へのグラフト重合により重合される。適する光開始剤は、アセトフェノン誘導体(たとえば、2,2-ジメトキシ-2-フェニルアセトフェノン)、ベンゾインまたはアルキル置換アントラキノン、アゾビ

スイソブチローニトリルおよびアゾビス-4-シアノ-ペンタノン酸であるが、その他も使用できる。

水溶性巨大分子結着剤と重合性単量体と光開始剤からなる感光性組成物は、適切に層状塗布することができ、そして露光されたときには、重合性単量体の単独重合および重合体結着剤への単量体のグラフト化の結果として不溶化および硬化を受ける。望むならば、その他の架橋剤、たとえば、二官能性のタイプのもの(たとえば、ジビニルベンゼン)を層14の中に含有することができ、そうしてその不飽和部分を介して重合性単量体への又は上に横たわる層16の結着剤または重合性成分への架橋が促進される。

露光によって変化する、または露光されたときに層14の物理的性質の変化を促進する、反応性基下基を含有する予め生成された重合体も、また、層14の中に使用するのに適する。かかる反応性基は転位、重合またはその他の反応を受けるものである。好ましい重合体は、光開始剤を使用して、放射線によって架橋することができるエチレン性不飽和の垂下部分を有するものである。架橋性基下基を有する予め生成された重合体は、たとえば、ヒドロキシルを含有する重合体(たとえば、ジカルボン酸と多価アルコールのポリエステル)と、ジイソシアネート基を含有するビニル単量体(たとえば、イソシアナトエチルアクリレートまたはメタクリレート)との反応生成物を挙げられる。ウレタン結合を有する架橋重

合体を提供して層14を硬化するには、架橋剤と光開始剤を使用することができる。

望むならば、シンナメート基のような反応性基下基を有する予め生成された重合体が、光不溶化または光硬化を促進するために使用できる。たとえば、シンナミン酸を使用してのポリビニルアルコール(PVA)のヒドロキシル基のエステル化によって生成されたPVAシンナメートは、シンナモイル基の光二量体化によって架橋を促進するために使用できる。

露光されると環状強(光転位)を受けてシアゼピン基になるピリジニウムイリド基下基を有する予め生成された重合体も使用できる。かかる基を有する重合体の例は米国特許第4,670,528号(L. D. Taylor他に対して1987年6月2日に発行された)に記載されている。

層14は一般的には薄層であるけれども、その厚さは変動可能である。従って、層14は、良好な均一性、耐久性および親水性保持を示す層になるように容易に塗布できるような厚さのものであろう。しかしながら、厚さは、許容できる画像品質の実現を大いに危うくする厚さを越えるべきでない。層14の厚さは、上記要件および使用される親水性巨大分子の具体的特性に依存し、そしてそれらに照らして変動可能であるが、良好な結果は約0.1μm〜約2μmの範囲の厚さを有する層を使用して得ることができる。

基体12の上に層14を形成する際には、非イオン性アルキルフェノールポリエチキシレートのような界面活性剤を使用して、親水性結着剤の水性相の中の重合性単量体(またはその他の光硬化性の化合物または系)の水中油型乳濁物の形態で被覆性組成物を適用することが好ましい。かかる乳濁物は、重合体結着剤を媒体によって水性ビヒクルの中に導入し;溶媒(たとえば、酢酸エチル)の中の重合性単量体(またはその他の光活性の化合物または系)と光開始剤の溶液、酸化防止剤およびその他の添加剤を加え;そして界面活性剤水溶液を添加することによって、製造できる。光活性材料の分散相を有する親水性結着剤組成物から得た親水性層は、良好な親水性と耐久性の観点から好ましい。加えて、疎油性非スカミング領域14uを調出させるために、この層から、その上に横たわる疎水性層16の非露光領域18uを除去することも容易に行うことができる。

層14の中に使用される光重合性単量体またはその他の光活性化合物または系は、しばしば、かかる層の結着剤の中に不溶性である、すなわち、分散相もしくは乳濁相として層中に存在するので、かかる単量体、化合物または系が層から一部分離して局在表面濃縮の生成または層14と16の間の光活性材料の薄層の形成が起こる。たとえば、光活性材料の分散相または乳濁相を含有する結着剤組成物から親水性層を塗布し乾燥すると、分散された光活性材料の分離または塗布層表面への移動が観察

される。結果として、親水性層の少なくとも基体12に隣接した領域はかかる光活性材料の比較的低濃度を含有し、他方、層の基体12から遠い方の表面領域はかかる光活性材料の高濃度を含有しているであろう。光活性材料は親水性層14から分離して疎水性材料の比較的薄い表面層を形成していてもよく、それは疎水性層16のための接着層として作用する。親水性層14と疎水性層16の界面での疎水性光活性材料の局在濃縮の存在、または層14と16の間の疎水性光活性材料の別個の層の存在（図示されていない）は、層14とその上の層16との光結着が架橋および重合体の相互浸透によって向上するという観点からは有利であろう。

層18はプレート10の主要な画像形成層を構成し、そして疎水性重合体結着剤と、露光領域での層の不溶化または硬化を促進する光活性化化合物とを含んでいる。層18に使用するのに適する光活性化化合物は層14に関連して記載したものである。しかしながら、一般には、層18の必要な光重合および硬化を行うために光重合性単量体を使用することが好ましい。

層18の主成分は、適する親油性およびインキ受容性の疎水性層を提供する重合体結着剤である。層18のための好ましい組成物の中には、巨大分子有機結着剤：ラジカル開始連鎖生長反応の付加重合によって高重合体を生成することができる少なくとも一つの末端エチレン性を有する光重合性エチレン性不飽和単量体；および化

学線によって活性化可能な付加重合開始系：を含有している組成物がある。適する巨大分子結着剤材料は、塩化ビニリデン共重合体（たとえば、塩化ビニリデン／アクリロニトリル共重合体、塩化ビニリデン／メチルメタクリレート共重合体、および塩化ビニリデン／酢酸ビニル共重合体）；エチレン／酢酸ビニル共重合体；セルロースエステルおよびエーテル（たとえば、酢酸酪酸セルロース、酢酸プロピオン酸セルロース、およびメチル、エチルベンジルセルロース）；合成ゴム（たとえば、ブタジエン／アクリロニトリル共重合体；塩化イソブレンおよびクロロ-2-ブタジエン-1, 3-ポリマー）；ポリビニルエステル（たとえば、ポリビニルアセテート／アクリレート共重合体、ポリ酢酸ビニルおよびポリビニルアセテート／メチルメタクリレート共重合体）；ポリアクリレートおよびポリアルキルアクリレートエステル（たとえば、ポリメチルメタクリレート）；およびポリ塩化ビニル共重合体（たとえば、塩化ビニル／酢酸ビニル共重合体）などである。

かかる組成物用の適する光重合性エチレン性不飽和単量体は、二官能性および三官能性アクリレート、たとえば、先に挙げた多価アルコールのアクリレートおよびメタクリレートエステル（たとえば、ペンタエリトリールトリアクリレートおよびトリメチロールプロパントリアクリレート）などである。その他の適する単量体は、エチレングリコールジアクリレートまたはジメタクリレ

ートまたはそれらの混合物：グリセロールジアクリレートまたはトリアクリレート；およびそれらのエトキシレートなどである。化学線を使用して単量体重合を開始させるための、組成物中の光開始剤は、先に挙げた光開始剤である。

平版プリンティング表面を提供する既知の巨大分子結着剤と重合性単量体の組み合わせは、層18の製造のためにここに適して使用できる。露光されると、層18の露光領域18eは、重合性単量体の単独重合の効果によって、また、巨大分子結着剤を含有するならばグラフト重合によって、硬化される。領域18eは、図1Cのプリンティングプレートの、インキを拒絶しインキを転写する領域であり、そしてプレートの耐久性および有効寿命に必要な度合にまで重合される。

プリンティングプレートの露光は層18の具体的組成物およびその厚さにより指定された要求に従って行うことができる。一般に、露光、たとえば、比較的長い波長の紫外線照射または可視照射、のためには、通常光源からの化学線が使用できる。紫外線光源は特に好ましく、炭素アーク灯、「D」バルブ、キセノンランプおよび高圧水銀灯などである。

層18の厚さは具体的要求によって変動可能である。一般に、それは耐久性の、光硬化した、プリンティング表面を提供するように十分な厚さを有するものである。しかしながら、厚さは、それが要求された露光時間の範

囲内で露光することができるように、制御されるべきであり、かつ非露光領域における層の、水または湿気による容易な除去を妨げる厚さで適用されるべきでない。良好な結果は、約0.2μm〜約3μmの範囲の厚さを有する層18を使用して得られる。

図1Bに示されているように、プレート10が露光されると、光不溶化または光硬化は領域18eと14eに同時に起こる。出願人は特定の理論または機構によって拘束するつもりはないが、層14および18の各層における、重合体の相互浸透および／または重合性単量体をまき込む共重合は、領域14eと18eの間の強い結合または接合を促進する作用を果たす。従って、プレートを印刷機上に設置の前または後に洗浄すると、層18の非露光領域18u（図1B）が除去されて、図1Cに示された、必要な耐久画像パターン領域18eを有するプリンティングプレートが製造される。

層14および18の各々は、具体的要求に適するように追加の成分または添加剤を含有することができる。層14は、たとえば、塗布適性を改良するため又は層の必要な物理的性質または基体12への接着性を促進するために、可塑剤、使用される具体的光活性化化合物または系に適する増感剤または触媒、硬化剤、またはその他薬剤を含有することができる。同様に、層18は、改良された塗布適性または層14と18の間の密着性の調節のために添加剤を含有することができる。層14および18

のどちらも、不要な（早すぎる）重合を防止するために酸化防止剤物質を含有することができ、その具体例は、テトラキス〔メチレン（3，5-ジ-tert-2-ブチル-4-ヒドロキシシナメート）〕メタン；チオジエチレンビス（3，5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシ）ヒドロキシシナメート；およびメトキシヒドロキノンなどである。しかしながら、その他の酸化防止剤またはそれらの混合物も使用できる。

層14および18のどちらか又は両方は、所望の及び予め定められた目視外観を付与するために、着色剤、たとえば、色彩染料、をもって提供されることができる。特に好ましいのは、要願用露光工程の照射によって無色または着色どちらかになることが可能である着色剤または着色種の前駆体であろう。かかる染料または染料前駆体化合物および露光によって促進された吸光差は、プレートメーカーが、露光済みプレートを印刷機に設置して印刷走行の実施を進行させる際に、プレートの露光領域を非露光領域から容易に区別することを可能にする。

望むならば、プレート10は、汚れや磨滅に抗してその表面16を保護するため、ブロッキングに抗して保護するため、および酸化防止剤を保護するために、保護オーバーレイを付与されることができる。かかるプレートは図2に製品20として示されており、それはプレートから一部分取り除かれた状態で示されている保護オーバーレイ18を具備している。図2に示されているような

保護オーバーレイを有する状態で使用される場合、露光はオーバーレイ18を通して行うことができる。しかしながら、一般には、先に記載されているような仕方を実施される露光に先立って、図2に示されているように、プレートからオーバーレイ18を除去することが好ましい。図2の製品20は、オーバーレイ18の保護特性を必要とする場合の好ましい態様であろう。

図3には、層16の非露光領域16uを除去することができる保護シートを使用した場合の本発明のプレート30が示されている。保護オーバーレイ19は、シート19を層16に接着させる作用を果たしそして層16に対するその接着度が層14に対する層16の接着力より大きい接着剤の層（図示されていない）をもって、付与されることができる。図3に示されている通り、層16の分割は層16の凝集力が層18とシート19の間の接着力より大きいことを要求することということが認識されよう。

図3に示されている態様の場合には、露光は、オーバーレイ19を層18に付着させる前または後に行うことができる。従って、望むならば、層18は、オーバーレイ19を層18に積層する前に露光することができ、そしてかかる露光後にオーバーレイ19を除去すると、層18の非露光領域16uは一段階の乾式現像で除去される。代わりに、上記のように接着剤の層（図示されていない）をもって付与されるオーバーレイ19は、オーバ

レイ19を通して露光する前に、層16の上に積層することができる。露光後にオーバーレイ19を除去すると、層16の分割が図3に図示された仕方で行われ、そして得られたプレートは追加の処理工程を必要とすることなくプリンティングプレートに使用できる。

図2および図3に示されている態様においてオーバーレイ18および19として様々なシート状材料を使用することができる。従って、ポリエチレン、三酢酸セルロース、紙、またはポリエステルたとえばポリエチレンテレフタレート、のようなシートまたはホイル材料が使用できる。オーバーレイシート18および19は具体的な要求によって指定されるように不透明であってもよいし又は透明であってもよいが、一般的には、シート18および19は透明材料からなるであろう。たとえば、オーバーレイ19が層16の露光前に層16の上に配置されるべき場合には、プレートから除去されるときに層16の非露光領域を除去するオーバーレイ19の不透明度は、露光がオーバーレイ19を通して行われること、およびオーバーレイ19が化学線透過する層をからなることを指定されよう。透明なポリエチレンシートは好ましいオーバーレイ材料である。

次に本発明を代表する実施例を示すが、実施例は本発明の例証であって本発明を制限することを意図しない。別に指定されていない限り、割合は全て重量による。

実施例1

電気化学的に粗面化され、陽極酸化され、そしてポリビニルホスホン酸によって親水性化処理されている、約6ミル（0.15mm）の厚さを有するアルミニウム板の上に、0.35μの厚さを有する親水性層を塗布した。この親水性層は、水と酢酸エチルの92.5/3.5の混合溶剤中の固形分（4%）の組成物から塗布され、次の組成を有していた：

成分	%
ポリエチレングリコール ワックス	49.5
分子量17,000	
（カルボワックス（Carbowax）20M、	
ユニオンカーバイド社）	
UV光開始剤	4.5
（2，2-ジメトキシ-2-フェニルアセトフェノン、	
イルガキュア（Irgacure）B51、	
チバガイギー社）	
酸化防止剤	0.5
（テトラキス〔メチレン（3，5-ジ-tert-	
2-ブチル-4-ヒドロキシヒドロキシナメート）〕	
メタン、	
イルガノックス（Irganox）1010、	
チバガイギー社）	
トリメチロールプロパントリアクリレート	45.5
（サルトマー（Sartomer）351、サルトマー社）	
界面活性剤	4
	2-4/40

オクチルフェノキシポリエタノール
(トリトン(Triton)X-100、
ローム&ハース社、25%水溶液として添加)

上記層は次の仕方で形成した。ポリエチレングリコールワックスは攪拌しながら水中に完全に溶解した。光開始剤および酸化防止剤は酢酸エチルの中に溶解した(5%固形分)。ソニファイヤ(sonifier)を水溶液の中に置き、そして始動し、そこに、トリメチロールプロパントリアクリレートと、酢酸エチル/光開始剤/酸化防止剤の溶液を、各々の場合に、10~20秒の範囲でゆっくり加えた。得られた50gの乳濁物に対して、2~3滴のトリトンX-100を添加した。乳濁物をさらに2~8分間、全体にソニファイし、そしてマイヤー#4ロッドを使用して、上記アルミニウム板の上に塗布して約0.35μmの厚さの上記親水性フィルムをもたらした。フィルムはオープン(170°F)の中で2分間乾燥した。

この親水性フィルムの上に、疎水性フィルムを8.4%固形分の組成物から塗布した。疎水性フィルムは次の組成を有していた:

成分	%
エトキシ化トリメチロールプロパン	
トリアクリレート	
(サルトマー454、サルトマー社)	22.0

次の成分から塗布組成物(4.89%固形分)を調整した:

成分	量(g)
水	92.88
トリトンX-100(25%、水中)	0.15
トリメチロールプロパントリアクリレート	1.15
ポリエチレングリコール	
(カルボワックス20M)	2.00
イルガキュア651(5%、酢酸エチル中)	3.40

上記塗布組成物はビーカーの中で調整した。まず、ビーカーに、水、トリトンX-100およびソニファイヤを入れた。界面活性剤の溶液をソニファイしながら、トリメチロールプロパントリアクリレートを滴加し、相転換を生じさせた。カルボワックスとイルガキュア成分を滴加し、この添加が完了したら、乳濁物を3分間ソニファイし、数μmの液滴を有する非常に微細な乳濁物を生成した。

得られた乳濁物を、実施例1に記載されているアルミニウム板の上0.43~0.54μmの厚さに塗布した。この塗膜をオープン(180°F)の中で乾燥して重合体親水性層をもうけた。

(重合体疎水性層を形成するための)塗布組成物は次の成分から8.38%固形分に調整した。(磁気攪拌器の助けによって)成分は指定された順序で混合し、そし

エトキシ化トリメチロールプロパン	
トリアクリレート	
(ヘンケル(Henkel)4155、ヘンケル社)	22.0
高分子量ポリ(エチルメタクリレート)	
エルバサイト(Elvacite)2042、	
E. I. デュポン ドヌムール社	39.5
低分子量ポリ(エチルメタクリレート)	
エルバサイト2043、E. I. デュポン	
ドヌムール社	12.0
光開始剤、イルガキュア651	6.5
酸化防止剤、イルガノックス1010	1.0

上記疎水性層は約0.7μmの厚さで親水性層の上に塗布された。得られたプリンティングプレートはUV露光フレームの中に置き、そして通常の仕方でターゲットを介して化学線照射で露光した。露光済みプレートはそれ以上の処理(たとえば、洗浄またはゴム引き)工程なしで印刷機上で使用した。このプリンティングプレートは150線/インチのスクリーン上で2~98%のドットおよびUGRAスケール上で10μm線の解像力をもたらした。このプレートはマルチグラフィックス・デュブリケーター印刷機上で3~98%のドットおよび10μmの線を印刷した。プレートの耐久性は良好であった;許容できる30,000より多い印刷を作成した。

実施例2

で最終添加後に5分間混合した:

成分	量(g)
酢酸エチル	50.00
イルガキュア651	0.49
イルガノックス1010	0.02
イルガノックス1035	
(チオジエチレン ビス-(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシ)ヒドロキシナメート、チバガイギー社)	0.02
メトキシヒドロキノン	
(0.38%、酢酸エチル中)	1.82
エルバサイト2045、	
ポリ(イソブチルメタクリレート)、	
E. I. デュポン ドヌムール社	1.50
トリメチロールプロパントリアクリレート	
(99%)	2.72

得られた組成物は、0.70μmの塗布厚さになるように#4塗布フィルム塗布器ロッドを使用して、重合体親水性層の上に塗布した。このプレートは180°Fのオープンで3分間乾燥した。

このプリンティングプレートはUV露光フレームの中に置き、そしてターゲットを介して露光した。露光済みプレートは(ゴム引きまたは現像工程なしで)、マルチ2850S印刷機上で設置し、そして印刷機はウィコフ(Wikoff)インキを用いて35,000印刷のために走行

した。ハイライト領域でのドットの損失は35, 000印刷で起こることが最初に観察された。このプレートはハイライト領域およびシャドウ領域で12μmの解像力をもたらした。ハイライトドット: 98%; シャドードット: 2%。

実施例3

水性乳濁塗布材は次の成分から調製した:

成分	量 (g)
カルボワックス20M	2.00
サルトマー351	1.85
イルガキュア651 (20%, 酢酸エチル中)	0.91
イルガノックス1010	
(テトラキス[メチレン(3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシヒドロキシナメート)]メタン、チバガイギー社)	0.22
イルガノックス1035 (10%, エチル中)	0.22
トリトンX-100 (25%水溶液)	0.10
蒸留水	48.00

上記乳濁物は次のようにして調製した。まずカルボワックス20Mを水中に溶解し、そしてサルトマー351を滴加しながらソニファイした。イルガキュア651、イルガノックス1010およびイルガノックス1035の溶液を混ぜ合わせ、そして滴加した。それから、トリトンX-100を滴加し、そしてこの乳濁物を3分間ソ

ニファイした。この水中油型乳濁物は、#4マイヤーロッドを使用して、実施例1に記載のアルミニウム板の上に8μmの湿潤厚さに塗布した。この板を乾燥して重合体親水性層をもたらした。

溶剤塗布組成物は下記成分から、成分を磁気攪拌機の助けによって30分間攪拌することにより、調製した:

成分	量 (g)
エルバサイト2045	1.50
イルガキュア651	0.49
イルガノックス1010	0.02
イルガノックス1035	0.02
サルトマー351	2.72
酢酸エチル	48.50

この溶剤塗布材は、#4マイヤーロッドを使用して、重合体親水性層の上に、8μmの湿潤厚さに塗布した。このプレートを乾燥し、そして真空露光フレームの中で、380nmで、5キロワット光源を使用して、画像形成した。露光後、このプリンティングプレートは、水または返し液を使用して5~10秒間洗浄した。どちらの場合も、親水性非露光領域は洗浄に維持され、そしてスカミングがなく、他方、露光領域は親油性(インキ親和性)を示した。

実施例4

重合体親水性層を実施例3に記載されている仕方であ

ルミニウム板の上に塗布した。この親水性層の上に、重合体疎水性層を、下記成分からなる組成物から、(実施例3に記載されている仕方)で塗布した:

成分	量 (g)
エルバサイト2045	1.50
イルガキュア651	0.49
イルガノックス1010	0.02
イルガノックス1035	0.02
エトキシ化トリメチロールプロパン	
トリアクリレート	
(サルトマー454、サルトマー社)	2.72
酢酸エチル	48.50

塗布層を乾燥して得られた平板プリンティングプレートは、実施例3に引用されているのと同じ条件下で画像形成した。露光済みプレートは水または返し液で10秒間洗浄した。画像領域は親油性(インキ受容性)を示したが、非画像領域はそうでなかった。

実施例5

実施例1に記載されているようなアルミニウム板の上に、下記成分からなる塗布組成物を使用して、(やはり実施例1に記載されている仕方)で重合体親水性層を塗布し乾燥した:

成分	量 (g)
カルボワックス20M	2.00

サルトマー454	1.85
イルガキュア651 (20%, 酢酸エチル中)	0.91
イルガノックス1010	
(10%, 酢酸エチル中)	0.22
イルガノックス1035	
(10%, 酢酸エチル中)	0.22
トリトンX-100 (25%, 水中)	0.10
蒸留水	48.00

得られた親水性層の上に、重合体疎水性層を、実施例3に記載されている塗布組成物および方法を使用して、塗布した。このプレートをオープン乾燥し、そして実施例3に記載されている仕方)で露光した。露光済みプレートを水または返し液で10秒間洗浄した。露光領域は親油性(インキ受容性)を示したが、非露光領域はそうでなかった。

実施例6

重合体親水性層を担持するアルミニウム板は、実施例5の記載に従って製造した。それから、この親水性層の上に、重合体疎水性層を、実施例4に記載されている塗布組成物を使用して塗布した。このプレートを、実施例5に記載されているように、オープン乾燥し、露光し、そして洗浄した。プレートの露光領域は親油性(インキ受容性)を示したが、非露光領域はそうでなかった。

実施例7

重合体親水性層を担持するアルミニウム板は、実施例3の記載に従って製造した。この親水性層の上に、重合体疎水性層を、下記成分からなる塗布組成物を（#4マイヤーロッドによって9μの湿潤厚さになるように）塗布することによって形成した：

成分	量 (g)
ポリメチルメタクリレート	
（エルバサイト2010、E. I. デュポン ドヌムール社）	1.50
イルガキュア651	0.49
イルガノックス1010	0.02
イルガノックス1035	0.02
サルトマー351	2.72
酢酸エチル	49.50

このプレートをオープン乾燥し、そして真空フレーム内で露光した。プレートを水または蒸し液で5〜10秒間洗浄した。露光領域はインキ受容性を示したが、非露光領域はそうでなかった。

実施例8

重合体疎水性層が下記成分からなる組成物から塗布されたこと以外は、実施例7に記載されている手順に従って、アルミニウムプリンティングプレート製造し、露光し、洗浄し、そして評価した：

示したが、非露光領域はそうでなかった。

実施例10

重合体疎水性層が下記成分からなる組成物から塗布されたこと以外は、実施例7に記載されている手順に従って、アルミニウムプリンティングプレート製造し、露光し、洗浄し、そして評価した：

成分	量 (g)
エルバサイト2044	1.50
イルガキュア651	0.49
イルガノックス1010	0.02
イルガノックス1035	0.02
サルトマー351	2.72
酢酸エチル	49.50

このプレートの露光領域は親油性（インキ受容性）を示したが、非露光領域はそうでなかった。

実施例11

重合体疎水性層が下記成分からなる組成物から塗布されたこと以外は、実施例12に記載されている手順に従って、アルミニウムプリンティングプレート製造し、露光し、洗浄し、そして評価した：

成分	量 (g)
ポリ（メチルメタクリレート-コ- ブチルメタクリレート）、	
エルバサイト2013、E. I. デュポン	

成分	量 (g)
ポリメチルメタクリレート	
・固着粘度1.25（エルバサイト2041、 E. I. デュポン ドヌムール社）	1.50
イルガキュア651	0.49
イルガノックス1010	0.02
イルガノックス1035	0.02
サルトマー351	2.72
酢酸エチル	49.50

このプレートの露光領域は親油性（インキ受容性）を示したが、非露光領域はそうでなかった。

実施例9

重合体疎水性層が下記成分からなる組成物から塗布されたこと以外は、実施例7に記載されている手順に従って、アルミニウムプリンティングプレート製造し、露光し、洗浄し、そして評価した：

成分	量 (g)
エルバサイト2042	1.50
イルガキュア651	0.49
イルガノックス1010	0.02
イルガノックス1035	0.02
サルトマー351	2.72
酢酸エチル	49.50

このプレートの露光領域は親油性（インキ受容性）を

ドヌムール社	1.50
イルガキュア651	0.49
イルガノックス1010	0.02
イルガノックス1035	0.02
サルトマー351	2.72
酢酸エチル	49.50

このプレートの露光領域は親油性（インキ受容性）を示したが、非露光領域はそうでなかった。

実施例12

実施例3の手順を使用して、アルミニウム板の上に、重合体親水性層を、乳濁物から、#4マイヤーロッドを使用して9μの湿潤塗布厚さに塗布した。この乳濁物は下記成分から成る：

成分	量 (g)
カルボワックス20M	2.00
サルトマー351	1.85
イルガキュア651（20%、酢酸エチル中）	0.91
イルガノックス1010 （10%、酢酸エチル中）	0.22
トリトンX-100（25%、水中）	0.20
蒸留水	98.0

乾燥した親水性層の上に、重合体疎水性層を、溶剤の滴にゆっくり添加した下記成分を（固気攪拌機で30分

特表平6-502931 (14)

同)攪拌することによって得た組成物から、塗布した:

成分	量 (g)
イルガキュア 651	0.2
イルガノックス 1010	
(10%、酢酸エチル中)	0.32
ポリエチレングリコールジメタクリレート	
(サルトマー 210、サルトマー社)	1.5
エルバサイト 2042	1.12
エルバサイト 2043	0.37
酢酸エチル	33.3

得られたプレートを、乾燥し、真空フレイム内でUV照射で露光し、そして水または湿し液で10~20秒間洗浄した。画像領域は親油性(インキ受容性)を示したが、非画像領域はそうでなかった。

実施例 13

重合体疎水性層が下記成分からなる組成物から塗布されたこと以外は、実施例 12 に記載されている手順に従って、アルミニウムプリンティングプレートを製造し、露光し、洗浄し、そして評価した:

成分	量 (g)
エトキシシロ化ビスフェノール A	
ジアクリレート	
(サルトマー 348、サマトマー社)	1.5
エルバサイト 2042	1.12

実施例 15

重合体疎水性層が下記成分からなる組成物から塗布されたこと以外は、実施例 12 に記載されている手順に従って、アルミニウムプリンティングプレートを製造し、露光し、洗浄し、そして評価した:

成分	量 (g)
イルガキュア 651	0.2
イルガノックス 1010	
(10%、酢酸エチル中)	0.32
サルトマー 351	1.5
エルバサイト 2042	1.12
エルバサイト 2043	0.37
酢酸エチル	33.3

このプレートの露光領域は親油性(インキ受容性)を示したが、非露光領域はそうでなかった。

実施例 16

重合体疎水性層が下記成分からなる組成物から塗布されたこと以外は、実施例 12 に記載されている手順に従って、アルミニウムプリンティングプレートを製造し、露光し、洗浄し、そして評価した:

成分	量 (g)
エトキシシロ化トリメチロールプロパン	
トリアクリレート	
(サルトマー 454、サルトマー社)	1.5

エルバサイト 2043	0.37
イルガキュア 651	0.2
イルガノックス 1010	
(10%、酢酸エチル中)	0.32
酢酸エチル	33.3

このプレートの露光領域は親油性(インキ受容性)を示したが、非露光領域はそうでなかった。

実施例 14

重合体疎水性層が下記成分からなる組成物から塗布されたこと以外は、実施例 12 に記載されている手順に従って、アルミニウムプリンティングプレートを製造し、露光し、洗浄し、そして評価した:

成分	量 (g)
イルガキュア 651	0.2
イルガノックス 1010	
(10%、酢酸エチル中)	0.32
ネオペンチルグリコールジアクリレート	
(サルトマー 247、サマトマー社)	1.5
エルバサイト 2042	1.12
エルバサイト 2043	0.37
酢酸エチル	33.3

このプレートの露光領域は親油性(インキ受容性)を示したが、非露光領域はそうでなかった。

エルバサイト 2042	1.12
エルバサイト 2043	0.37
イルガキュア 651	0.2
イルガノックス 1010	
(10%、酢酸エチル中)	0.32
酢酸エチル	33.3

このプレートの露光領域は親油性(インキ受容性)を示したが、非露光領域はそうでなかった。

上記のように製造したアルミニウムプレートを、露光し、水で洗浄し、そして周囲条件下で5日間セットし、ゴム引きはしなかった。それから、このプレートを印刷機に設置し、そしてスカミングなしで少なくとも500複写を作成した。上記のように製造したアルミニウムプリンティングプレートを露光し、そしてさらに処理することなく印刷機に設置し、インキを供給し、そして通常の湿し液の代わりに水を供給した。少なくとも200複写を走行した。(湿し液の代わりに)水は印刷機上での現像を可能にした。

実施例 17~24

これら各実施例においては、重合体疎水性画像形成層が表 1 に掲載されている成分からなる各組成物を塗布することによって形成されたこと以外は、実施例 12 に記載されている手順に従って、プリンティングプレートを製造し、露光し、洗浄し、そして評価した:

[illegible]

エチレンオキシドブロック共重合体 (テトロニクス(Tetronics) 1107、 20%、水中)	10.00
トリメチロールプロパントリアクリレート (TMPTA)	1.84
イルガノックス1010 (4%、酢酸エチル中)	.50
2-ベンジル-2-(ジメチルアミノ)- 1-(4-(4-モルホリニル)フェニル)- 1-ブタノン (イルガキュア369、5%、酢酸エチル中)	.72
イソプロピルチオキサントン(IX) 3%、酢酸エチル中	.60
トリトンX-100(25%、水中)	.10
蒸留水	90.00

配合物 2 8	量 (g)
プロピレンオキシド／エチレンオキシド ブロック共重合体 (ブルロニクス(Pluronic) F 8 7、 2 0 %、水中)	10.00
トリメチロールプロパントリアクリレート (TMPTA)	1.84
イルガノックス 1 0 1 0 (4 %、酢酸エチル中)	.50

実施例 1 に記載されているプリンティングプレート用蒸体を使用して、そこに記載されている仕方で、プリンティングプレート製造した。親水性層は下記の塗布配合物（配合物 25 ～ 32）から 300 mg/㎡ の被覆量に塗布し、そして疎水性画像形成層は次の成分を有する組成物を使用して #4 マイヤーロッドで適用した：

成分	量 (g)
酢酸エチル	45.0
イルガノックス 1010	
(a 0 %、酢酸エチル中)	0.2
ITX (3 %、酢酸エチル中)	0.34
イルガキュア 389 (5 %、酢酸エチル中)	0.62
エルバサイト 2042	2.27
TMP TA	1.67

各々の場合に、親水性塗布配合物はマイクロ流動化装置に2回通して水中油型乳剤物にし、それをワイヤバーによって、親水化され粗面化された陽極酸化アルミニウム基体の上に塗布した。実施例25~32は、エチレンオキシド/プロピレンオキシドブロック共重合体およびセルロースエーテルのタイプの親水性結着剤を使用することを例証している。

配合物 25	量 (g)
エチレンジアミン／プロピレンオキシド／	

2-ベンジル-2-(ジメチルアミノ)-	
1-[4-(4-モルホリル)フェニル]	
-1-ブタノン	
(イルガキュア389、5%、酢酸エチル中)	.72
イソプロピルチオキサンテン(ITX)	
3%、酢酸エチル中	.60
トリトンX-100(25%、水中)	.10
蒸留水	90.00

配合物 27	量 (g)
エチレンジアミン／プロピレンオキシド／ エチレンオキシッドブロック共重合体 (テトロニクス 908、20%、水中)	10.00
トリメチロールプロパントリアクリレート (TMP TA)	1.84
イルガノックス 1010 (4%、酢酸エチル中)	.50
2-ベンジル-2-(ジメチルアミノ)- 1-{4-(4-モルホリニル)フェニル} -1-ブタノン (イルガキュア 369、5%、酢酸エチル中)	.72
イソプロピルチオキサントン (ITX) 3%、酢酸エチル中	.60
トリトン X-100 (25%、水中)	.10
蒸留水	90.00

配合物 2 8	量 (g)
プロピレンオキシド/エチレンオキシド ブロック共重合体 (ブルニクス F 1 2 7、20%、水中)	10.00
トリメチロールプロパントリアクリレート (T M P T A)	1.84
イルガノックス 1 0 1 0 (4%、酢酸エチル中)	.50
2-ベンジル-2-(ジメチルアミノ)- 1-[4-(4-メルホリニル)フェニル]- 1-ブタノン (イルガキュア 3 6 9、5%、酢酸エチル中)	.72
イソプロピルチオキサントン (I T X) 3%、酢酸エチル中	.60
トリトン X-1 0 0 (25%、水中)	.10
蒸留水	90.00

配合物 2 9	量 (g)
ヒドロキシプロピルメチルセルロース (メトセル (Methocel) E 1 5 L V、 ダウケミカル社、2%、水中)	10.00
トリメチロールプロパントリアクリレート (T M P T A)	1.84
イルガノックス 1 0 1 0 (4%、酢酸エチル中)	.50

配合物 3 1	量 (g)
ヒドロキシプロピルメチルセルロース (メトセル F 5 0 L V、ダウケミカル社、 2%、水中)	10.00
トリメチロールプロパントリアクリレート (T M P T A)	1.84
イルガノックス 1 0 1 0 (4%、酢酸エチル中)	.50
2-ベンジル-2-(ジメチルアミノ)- 1-[4-(4-メルホリニル)フェニル]- 1-ブタノン (イルガキュア 3 6 9、5%、酢酸エチル中)	.72
イソプロピルチオキサントン (I T X) 3%、酢酸エチル中	.60
トリトン X-1 0 0 (25%、水中)	.10
蒸留水	90.00

配合物 3 2	量 (g)
ヒドロキシプロピルメチルセルロース (メトセル K 3 5 L V、ダウケミカル社、 2%、水中)	10.00
トリメチロールプロパントリアクリレート (T M P T A)	1.84
イルガノックス 1 0 1 0 (4%、酢酸エチル中)	.50

2-ベンジル-2-(ジメチルアミノ)- 1-[4-(4-メルホリニル)フェニル]- 1-ブタノン (イルガキュア 3 6 9、5%、酢酸エチル中)	.72
イソプロピルチオキサントン (I T X) 3%、酢酸エチル中	.60
トリトン X-1 0 0 (25%、水中)	.10
蒸留水	90.00

配合物 3 0	量 (g)
ヒドロキシプロピルメチルセルロース (メトセル E 5 0 L V、ダウケミカル社、 2%、水中)	10.00
トリメチロールプロパントリアクリレート (T M P T A)	1.84
イルガノックス 1 0 1 0 (4%、酢酸エチル中)	.50
2-ベンジル-2-(ジメチルアミノ)- 1-[4-(4-メルホリニル)フェニル]- 1-ブタノン (イルガキュア 3 6 9、5%、酢酸エチル中)	.72
イソプロピルチオキサントン (I T X) 3%、酢酸エチル中	.60
トリトン X-1 0 0 (25%、水中)	.10
蒸留水	90.00

2-ベンジル-2-(ジメチルアミノ)- 1-[4-(4-メルホリニル)フェニル]- 1-ブタノン (イルガキュア 3 6 9、5%、酢酸エチル中)	.72
イソプロピルチオキサントン (I T X) 3%、酢酸エチル中	.60
トリトン X-1 0 0 (25%、水中)	.10
蒸留水	90.00

プリンティングプレートを印刷機上で現像するために印刷機に設置し、そして印刷走行の実施に利用した。これらプレートはスカミングせず、そして許容できるプリンティングプレートの操作パラメーターの範囲内の性能を有していた。

実施例 3 3

実施例 1 に記載されているようなアミルニウム板の上に、重合体親水性層は、下記成分からなる乳剤塗布組成物を使用して、(やはり、実施例 1 に記載されている仕方)で塗布し乾燥した:

成分	量 (g)
カルボワックス 2 0 M (20%、水中)	2.977
PEG 8 0 0 0、ポリエチレングリコール、 分子量 8 0 0 0、ユニオンカーバイド社、 (20%、水中)	1.98
T M P T A (99%)	0.94

イルガノックス 389 (5%, 酢酸エチル中)	0.416
イルガノックス 1010	
(4%, 酢酸エチル中)	0.075
ITX (3%, 酢酸エチル中)	0.23
トリトン X-100 (25%, 水中)	0.20
蒸留水	43.18

得られた親水性層の上に、重合体疎水性層は、実施例 25～32 に記載されている塗布組成物および方法を使用して、塗布した。

プレートをオープン乾燥し、露光し、そして印刷機上での現像のために印刷機に設置した。このプレートは許容できる約 25, 000 印刷を提供した。

比較例

上記実施例に記載した仕方で製造したプリンティングプレートと比較するために、下記試験を行った。

比較例 A

実施例 1 に記載されている通りの、粗面化され、陽極酸化され、そして親水処理された、プリンティングプレート用基体を、プレートを水で湿潤し、それから親水性表面を親油性インキ（ヘキスト社から RC-43 インキとして入手可能な黒色保護インキ）で塗ることによって、親水性について評価した。インキは親水性表面によって反撥された。すなわち、塗布表面はスカミングされず、良好な親水性を示し、そしてインキ組成物に対する

親和性を示されなかった。かかるプレートの表面上に、最初に水で湿潤しないで、インキを塗った場合には、プレート表面はインキでスカミングされ、それから、そのインキは水洗によって除去できなかった。

比較例 B

アルミニウムのプリンティングプレート用基体材料のサンプルに直接に、疎水性結着剤／重合性単量体の組成物を（実施例 3、4、7、8、9、10、11、13、14 および 15 に記載されている組成物を使用して）塗布した。すなわち、プリンティングプレート用基体の既に親水性である表面上に、まず樹膠状親水性層を塗布することをしなかった。疎水性層を塗布したサンプルを乾燥し、露光なしで、次の処理をした：(1) 濡れる水道水の下で洗浄し、それからインキで塗る；および(2) 逆の順序で、すなわち、インキで塗ってから、水洗する。どの場合も、疎水性層はインキ親和性を示した、すなわち、スカミングされた。非露光の（そして非インキ処理の）疎水性層は、水洗によっても、または酢酸エチルによる洗浄によっても、プレートの親水性表面から除去可能でなかった。非インキ処理の疎水性層の、プレート表面への付着性は、洗浄済みプレートを後からインキ処理して観察された実質的スカミングにより、確認された。従って、これら疎水性組成物は、プレート用基体の親水性処理した表面上に直接適用する画像形成層の生成には適していなかった。

比較例 C

プリンティングプレート用基体のサンプルに、親水性カルボワックス 20 M 乳濁組成物だけを、実施例 3 および 5 に記載の組成物を使用して、塗布した。どの場合にも、その上にさらに疎水性層を適用しなかった。層は、0.2 μm～1 μm の範囲の乾燥フィルム厚で試験した。ネガマスクを通しての UV 露光後に、プレート上には不鮮明なパターンが観察された。水洗後、得られたプレートにインキを適用すると、プレートの表面全体にわたってインキのビーズ化（反撥）を示し、いくつかの領域は他より低いインキ反撥を示した。プレートは露光領域または非露光領域どちらもインキ保留性を示さず、画像表面または印刷表面が形成されず、そのことは、実施例 3 および 5 の親水性結着剤／重合性単量体の組成物から塗布された層が、プリンティングプレート製造のための単独の画像形成層としては不適合であることを意味している。

比較例 D

プリンティングプレートは実施例 33 に記載されている仕方で製造した。ただし、そこに記載されている（光重合性 T M P T A 単量体を含む）親水性層の代わりに、水（9.6 g）の中のカルボワックス 20 M（2.4 g）と P E G 8000（1.6 g）を含む水溶液から塗布されたポリエチレングリコールの層を使用した。得られたプレートを露光し、そして印刷走行の実施に使用し

たところ、実施例 33 のプリンティングプレートからは 25, 000 印刷が得られるのに比べて、許容できる約 7000 印刷を生じた。

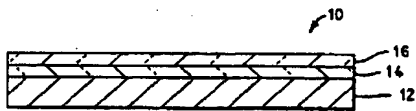


FIG. 1A

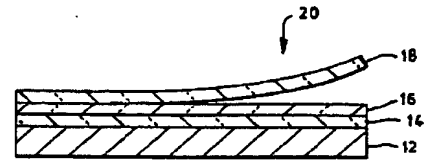


FIG. 2

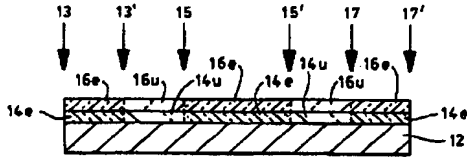


FIG. 1B

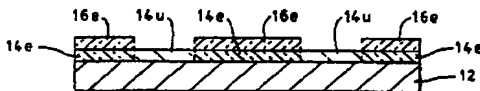


FIG. 1C

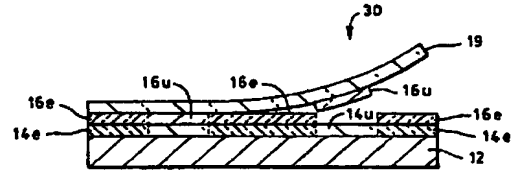


FIG. 3

國際調查報告

International Application No. PCT/US 92/07541

1. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER (In accordance with International Patent Classification (IPC) or in both National Classification and IPC)

IPC: G 03 F 7/032, 7/038

2. PRIOR ART (In accordance with International Patent Classification (IPC) or in both National Classification and IPC)

IPC: G 03 F

3. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT?

Category	Class of Document ¹⁾ and indication, where appropriate, of the relevant passages ²⁾	Relevant to Claim No.
Y	DE, A1, 2340323 (HOECHST AG) 20 February 1978, see page 1, line 14 - line 18; page 2, line 1 - line 6; page 3, line 14 - line 18; page 4, line 18 - line 14; page 6, line 1 - line 6; page 10, line 22 - page 11, line 4	1-4, 7-8, 11-12, 16-18, 22-28
Y	US, A, 3649271 (MARCEL NICOLAS VRAHCKEN ET AL) 14 March 1972, see column 1, line 6 - line 7; column 2, line 30 - line 32; column 2, line 56 - line 66	1-4, 7-8, 11-12, 16-18, 22-28
A	GB, A, 2237887 (SONAR CORPORATION) 15 May 1991, see claims 1, 5, 7	1-28

1) Symbols indicating the type of document: A = international patent application; B = patent; C = published patent application; D = patent application; E = patent application; F = patent application; G = patent application; H = patent application; I = patent application; J = patent application; K = patent application; L = patent application; M = patent application; N = patent application; O = patent application; P = patent application; Q = patent application; R = patent application; S = patent application; T = patent application; U = patent application; V = patent application; W = patent application; X = patent application; Y = patent application; Z = patent application.

2) Symbols indicating the type of document: A = international patent application; B = patent; C = published patent application; D = patent application; E = patent application; F = patent application; G = patent application; H = patent application; I = patent application; J = patent application; K = patent application; L = patent application; M = patent application; N = patent application; O = patent application; P = patent application; Q = patent application; R = patent application; S = patent application; T = patent application; U = patent application; V = patent application; W = patent application; X = patent application; Y = patent application; Z = patent application.

IV. CERTIFICATION

Date of the Agent's Completion of the International Search: 16th December 1992

Date of the Agent's Completion of the International Search: 05.01.93

Signature of the Agent: Hans Christensen

Signature of the Agent: Hans Christensen

International Application No. PCT/US 92/07541

II. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT (CONTINUED FROM THE SECOND SHEET)

Category	Class of Document ¹⁾ and indication, where appropriate, of the relevant passages ²⁾	Relevant to Claim No.
A	EP, A1, 0186091 (BASF AKTIENGESELLSCHAFT) 2 July 1986, see claims 1, 3, 9, 14, 15	1-28
A	US, A, 3672992 (MARCEL NICOLAS ET AL) 27 June 1972, see column 1, line 33 - line 47; column 3, line 21 - line 33	1-28
A	US, A, 4235556 (ANDRÉ BARRAUD ET AL) 25 November 1980, see column 1, line 51 - line 60; column 2, line 29 - line 38; column 3, line 4 - line 7; figure 1	1-28

1) Symbols indicating the type of document: A = international patent application; B = patent; C = published patent application; D = patent application; E = patent application; F = patent application; G = patent application; H = patent application; I = patent application; J = patent application; K = patent application; L = patent application; M = patent application; N = patent application; O = patent application; P = patent application; Q = patent application; R = patent application; S = patent application; T = patent application; U = patent application; V = patent application; W = patent application; X = patent application; Y = patent application; Z = patent application.

2) Symbols indicating the type of document: A = international patent application; B = patent; C = published patent application; D = patent application; E = patent application; F = patent application; G = patent application; H = patent application; I = patent application; J = patent application; K = patent application; L = patent application; M = patent application; N = patent application; O = patent application; P = patent application; Q = patent application; R = patent application; S = patent application; T = patent application; U = patent application; V = patent application; W = patent application; X = patent application; Y = patent application; Z = patent application.

国際調査報告

PCT/US 92/07941

1A 64623

This document contains the patent family members reported to the International Bureau of the WIPO Patent Office. The document is a compilation of the International Patent Office (IPO) file as filed. The International Patent Office is to be used for the purpose of information only.

Patent number as in International Patent Office	Publication date	Patent family members	Publication date
DE-A1- 2340323	28/02/76	AT-B- 331274 AU-D- 7214374 BE-A- 818545 CA-A- 1047174 CH-A- 591712 FR-A-B- 2240471 GB-A- 1482665 JP-C- 1214152 JP-A- 50071457 JP-B- 55048396 NL-A- 7418868 SE-B-C- 408599 SE-A- 7409888	10/08/76 12/02/76 06/02/75 22/01/79 30/09/77 07/02/75 10/02/77 27/06/84 13/06/76 31/10/83 11/02/76 18/03/79 10/02/76
US-A- 3543271	14/03/72	BE-A- 701523 CH-A- 498698 DE-A- 1897743 FR-A- 1541540 GB-A- 1205413 NL-A- 6714345	24/04/68 15/03/70 14/02/70 09/02/68 14/10/70 25/03/68
GB-A- 2257887	15/05/91	JP-A- 1278585	08/11/89
EP-A1- 0186091	02/07/86	CA-A- 1258218 DE-A- 3447357 FR-A- 3561771 JP-A- 63186115 US-A- 4725324	12/08/89 03/07/86 07/04/88 15/07/86 16/02/88
US-A- 3572892	27/06/72	BE-A- 716854 CH-A- 534841 DE-A- 1772689 FR-A- 1579950 GB-A- 1237182 NL-A- 6806847	20/12/68 20/06/72 27/03/71 13/06/69 28/06/71 25/11/68
US-A- 4235958	25/11/80	DE-A-C- 2722352 FR-A-B- 2375623 GB-A- 1579671 JP-C- 1338602 JP-A- 53004602 JP-B- 60059583 NL-A- 7706870	29/12/77 21/07/78 18/11/80 14/08/88 17/01/78 25/12/85 28/12/77

For more details about this document see Official Journal of the European Patent Office, No. 15/91

EP 0186091

フロントページの続き

(72)発明者 ラングレイス, ユージン, エル.
アメリカ合衆国02056 マサチューセッツ
州ノーフォーク, フォーリスト レーン
3

(72)発明者 セント ジャック, クラレンス, エフ.
アメリカ合衆国02861 ロードアイランド
州ボウタケット, オズワルド ストリート
84

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☒ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☒ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☒ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.